文章编号:1000-4092(2019)03-405-06

耐温抗盐型聚合物微球凝胶体系的制备及性能评价*

董明涛[1],张康卫[2],刘 刚[2],廖锐全[1],李 振[3],程 立[1]

(1. 长江大学中石油采油采气重点实验室,湖北 武汉 430100;2. 中国石油大港油田公司井下作业公司,天津300280;
3. 长江大学城市建设学院,湖北 荆州 434023)

摘要:为满足带压作业对凝胶强度、成胶时间可控、热稳定性、耐盐性、承压能力的性能要求,拟将聚合物微球引入到凝胶体系中:先制备丙烯酰胺/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、共聚物微球,以玉米淀粉做骨架与共聚物微球接枝共聚,调节pH值为8~9,加入自制交联剂MES、高温引发剂G20制备一种耐温抗盐型聚合物凝胶。获得了制备共聚物微球的最佳配比,考察了交联剂MES、pH值对凝胶体系成胶性能的影响,采用SEM扫描电镜测试分析了凝胶微观结构,并对凝胶热稳定性、抗盐性、高温稠化性能和承压性能进行性能评价。研究结果表明,配方为2.5%淀粉+15%聚合物微球+6%交联剂MES+0.005%引发剂G20的凝胶在90℃高温稠化条件下的成胶时间可控在1.5 h左右,且稠化过渡时间较短,可有效降低凝胶溶液在井筒内成胶过程中液窜/气窜的可能;在90~130℃范围内,凝胶强度可达28 N,在10 d长期高温养护下,凝胶强度变化较小,呈现出较好的热稳定性;使用盐加量为9~18 g/L的高矿化度水溶液制备的凝胶体系成胶性能优良,体现出较好的耐盐性,可有效克服井下矿化度影响;凝胶在内径为121 mm套管内承压强度达70 kPa/m,满足高压条件下带压作业需求。图5表2参1

关键词:带压作业;聚合物微球凝胶;稠化;承压能力

中图分类号:TE358 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.03.005

0 前言

与机械封堵相比,凝胶封堵具有抗腐蚀穿孔、有效封堵井底压力、应用范围广泛、成本低廉等优势。凝胶封堵技术是通过从井口注入大量配制好的胶液,借助井下压力及温度凝结成胶,利用自身强度、黏壁性、黏弹性来封隔井下压力[1-2]。目前常规的聚丙烯酰胺类凝胶体系存在以下缺陷:(1)热稳定性较差,在高温条件下容易发生热降解[3],影响胶体性能;(2)耐盐性较差,受地层水矿化度影响,凝胶性能降低,对于低含水地区,凝胶的配制成本较高;(3)成胶时间不可控且成胶转化时间较慢,同时承压能力较弱,增加了井下作业风险。

聚合物微球作为一种性能优良的新型功能材料,因其具有独特的表面效应、体系效应和功能基团等特性,在石油化工领域具有较好的发展前景[4]。张洪涛等[5]采用水分散聚合制备丙烯酰胺(AM)/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)共聚物微球,并对其共聚合动力学和粒径进行了系统研究;李奇等[6]采用过硫酸铵和亚硫酸氢钠氧化体系引发AM和AMPS水溶液进行二元共聚反应,得到AM/AMPS共聚物,并评价了目标物的溶液性能和稳定性。结果表明,AM/AMPS共聚物的耐温抗盐性优于大庆HPAM聚合物,适用于高温高盐油藏条件。

聚丙烯酰胺类凝胶体系被广泛应用于油气田勘探开发作业中,但其主要围绕调剖堵水展开技术研究,聚合物微球颗粒目前尚未有被应用于带压作业中的研究报道[7-11]。为进一步推广带压作业凝胶

* **收稿日期**:2019-04-22;**修回日期**:2019-06-19。
基金项目:国家自然科学基金"基于Hybrid数据的复杂系统辨识与在低渗透油井中的应用"(项目编号 61572084)。
作者简介:董明涛(1994-),男,长江大学石油工程专业在读硕士研究生(2017-),E-mail:798934549@qq.com。程立(1986-),女,副教授,本文通讯联系人,主要从事新型凝胶材料封堵体系研究,通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区长江大学武汉校区石油工程学院,E-mail: chengli_whu@163.com。

体系的制备方法和应用范围，本研究拟先采用溶液聚合粉碎法制备耐温耐盐型AM/AMPS聚合物微球，即将单体、引发剂溶于适当的溶剂，通过自由基溶液聚合制得聚合物，经洗涤、干燥和粉碎获得一定粒径的聚合物微球；然后将其通过二次引发交联反应引入带压作业用凝胶体系中。成胶机理如下[12]：在引发剂G20的氧化作用下，聚合物微球内的AM-AMPS长链产生活性基团AM-AMPS·，同时G20能与淀粉的葡萄糖单元中与羟基相连的碳上的氢（St-OH）进行单电子转移，形成骨架自由基St-O·，该自由基可与微球上的活性基团发生接枝反应，生成St—O—AM—AMPS；同时，接枝产物中的酰胺基团（R'）—CO—NH_2通过与交联剂MES中的羟甲基（R"）—CH_2—OH发生缩合反应，生成空间网络结构R'—CO—NH—CH_2—R"，得到最终的高强度交联凝胶；此外，由于MES分子中引入了类苯环结构，也进一步提高了凝胶的稳定性能。一方面，聚合物微球贡献出了可发生化学交联的活性基团；另一方面，其本身可作为固体填料进一步增大凝胶强度，在聚合物微球这两方面的空间化学效应下，保证了该凝胶材料的高强度、耐温耐盐性以及稳定性。采用高温高压稠化仪、凝胶强度仪、SEM和自制耐压差测试装置评价了聚合物微球凝胶体系的稠化性能、强度、稳定性、微观结构和承压封堵能力。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

淀粉，试剂级，上海晶纯生化科技股份有限公司；丙烯酰胺（AM），含量98%，浙江鑫甬生物化工有限公司；2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）：含量99%，济南琳盛化工有限公司；交联剂MES，羟甲基化物，实验室自制；高温引发剂G20，分析纯，十二烷基苯磺酸钠（SDBS），含量98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；硫酸、氢氧化钠、氯化钠、氯化钙，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

TG-8040DA型高温高压稠化仪，沈阳泰格石油仪器设备制造有限公司；MD-NJ5型凝胶强度测试仪，临安丰源电子有限公司；D-Ⅲ型布氏黏度计，北京美泰科仪检测仪器有限公司；Quanta FEG 650型扫描电子显微镜（SEM），德国ZEISS公司。

1.2 实验方法

（1）AM/AMPS聚合物微球的制备

将一定量的AM、AMPS依次加入去离子水中，搅拌均匀后加入阴离子表面活性剂SDBS，待溶液表面泡沫减少后使用硫酸稀释液和氢氧化钠颗粒调节溶液pH值至8～9，加入引发剂G20，密封放入80℃水浴锅加热得到AM-AMPS共聚物，剪碎浸入无水乙醇中清洗、过滤、烘干磨粉得到聚合物微球颗粒。

（2）高强度凝胶的制备

将一定量的淀粉加入去离子水中，在80℃下搅拌加热糊化30 min左右；加入AM/AMPS聚合物微球颗粒，轻轻搅拌均匀；用硫酸稀释液和NaOH颗粒调至溶液pH值至8～9，依次加入交联剂MES、引发剂G20，搅拌均匀后密封放入80℃恒温水浴锅中加热，等待成胶。

（3）SEM扫描电镜观察

将凝胶样品置于烘箱中干燥4～5 h，在红外灯下将胶体样品置于样品台上，喷金处理后将胶体样品通过扫描电子显微镜观察，拍摄其中具有代表性的微观结构影像，分析胶体微观结构。

（4）高温稠化实验

将搅拌均匀的冻胶浆液倒入浆杯，然后放入高温高压稠化釜，打开稠化仪马达，装好电位计和传感器，检查密封情况，设定测定压力和温度值，观察稠度随时间的变化，记录成胶时间。

（5）耐盐性测试

首先配制含有8～17 g/L氯化钠、500 mg/L氯化钙和500 mg/L氯化镁的高矿化度水溶液，然后用高矿化度水制备聚合物凝胶，用D-Ⅲ型布氏黏度计测试凝胶体系黏度，考察其耐盐性能。

（6）热稳定性测试

将装有凝胶的老化罐分别放入设定温度为90、130℃的电热鼓风干燥箱中恒温养护10 d，测试胶体体系黏度，计算黏度保留率。

（7）承压能力测试

为定量测试1 m长度胶体段塞封隔能力大小，配制一定量优化配方的胶液，注入内径121 mm的套管中，在90℃恒温放置4 h成胶，连接承压管线，打开氮气源给压，每隔3～4 min向管内增压3～5 kPa，为更精确地测试凝胶的持续承压能力及稳定性，在48 kPa后减缓加压速度，增压间隔延长至7～

8 min，当套管另一端凝胶发生位移或传感器装置显示的压力值下降时，下降前的峰值即是凝胶突破前的最大承压强度。

2　结果与讨论

2.1　凝胶配方组成影响及分析

2.1.1　AM/AMPS 共聚物微球合成条件优选

固定 AM、AMPS 单体质量占反应体系质量的 17%，选取 AM 含量 13%、14%、15%，AMPS 含量 2%、3%和 4%，十二烷基苯磺酸钠（SDBS）含量 0.5%、0.7%和 0.9%，进行合成反应，测定质量浓度 1000 mg/L 聚合物微球溶液的表观黏度，结果见表 1。聚合物微球溶液的表观黏度可以反映聚合物的相对分子量大小和交联形成的三维网状结构的紧密状况，从而反映凝胶的黏弹性大小。加入的 SDBS 会促进 AM 与 AMPS 的相互作用[13]，但因 SDBS 为表面活性剂，其加量过多时会使溶液产生大量泡沫，影响聚合反应。根据实验结果，聚合物微球合成时 AM、AMPS 和 SDBS 的最佳用量分别为 14%、3%和 0.5%。将所制备的凝胶切碎后，浸入无水乙醇中清洗、过滤、烘干磨粉，即得到聚合物微球颗粒。

表 1　聚合物微球合成条件优选

实验编号	AM用量/%	AMPS用量/%	SDBS用量/%	黏度/(mPa·s)
1	13	4	0.5	177.54
2	13	4	0.7	181.22
3	13	4	0.9	160.05
4	14	3	0.5	202.28
5	14	3	0.7	172.56
6	14	3	0.9	156.35
7	15	2	0.5	134.26
8	15	2	0.7	142.34
9	15	2	0.9	136.58

2.1.2　交联剂 MES 含量对成胶性能的影响

以高温糊化的玉米淀粉作骨架[14-15]，对 2.1.1 中制备的聚合物微球进行接枝并交联。固定淀粉用量 5%、聚合物微球用量 15%、高温引发剂 G20 用量 0.005%，调节 pH 值至 8～9，交联剂 MES 用量对凝胶成胶时间和强度的影响见图 1。由图 1 可知，当交联剂 MES 用量为 6%时，凝胶强度最高，达 28 N。MES 含量过低则分子交联点过少，无法形成致密的网状结构，从而使胶体强度减弱；MES 含量增加可使成胶时间缩短，但含量过高则会使胶体出现过度交联现象，从而使凝胶的脆性增强、强度变弱。

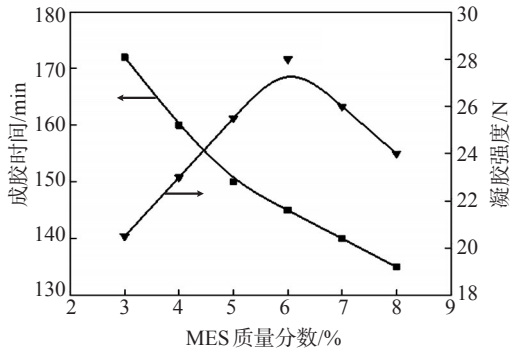

图 1　MES 用量对凝胶性能的影响

2.1.3　pH 值对成胶性能的影响

固定淀粉用量 5%、聚合物微球用量 15%、高温引发剂 G20 用量 0.005%和交联剂 MES 用量 6%，用质量分数 5%的稀硫酸溶液和氢氧化钠调节溶液的 pH 值，考察体系 pH 值对凝胶成胶时间和强度的影响，结果见图 2。由图 2 可知，该凝胶体系在弱酸和强碱性条件下均可成胶，随体系 pH 值的增大，成胶时间先减少后增加，凝胶强度先增大后减小。在碱性条件下，胶体强度随 pH 值的增大而减弱，这是因为胶体内部的聚合物长链会在碱性条件下发生水解反应，从而使交联时间增加、胶体强度减弱[16-17]。同时考虑到在酸性条件下，凝胶与井筒壁长时间接触会发生腐蚀现象，结合成胶时间和凝胶强度，凝胶体系的最佳 pH 值宜为 8～9。

根据以上实验结果得出，该凝胶体系的最优配方为：5%淀粉+15%聚合物微球+6% MES+ 0.005%

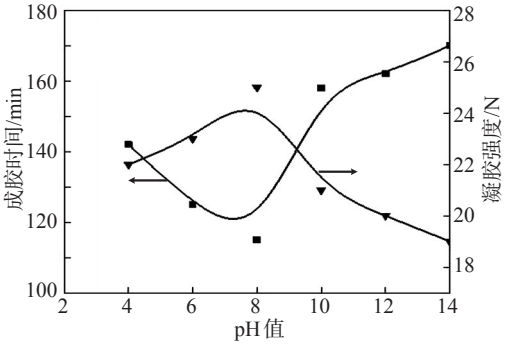

图 2　pH 值对凝胶性能的影响

G20，pH=8～9，反应温度为90℃。

2.2 凝胶稠化曲线

采用高温高压稠化仪模拟地层环境，配比为5%淀粉+15%聚合物微球+6%交联剂MES+0.005%高温引发剂G20的凝胶体系（pH=8～9）的稠化曲线见图3，温压升高时间50 min、稳定时间24 h、稠化温度90℃和压力25 MPa。由图3可知，凝胶体系的初始稠度稳定在10 Bc以下，说明该凝胶体系具有良好的流动性，可保证凝胶体系泵入的安全性；凝胶体系在90 min时稠度急速上升成胶，说明其成胶时间在90 min左右。该凝胶体系呈现出类似水泥材料所具备的直角稠化性能，很大程度上避免了胶体发生气窜或水窜的可能性，可达到有效封隔的目的，满足大部分现场作业需求[18-19]。

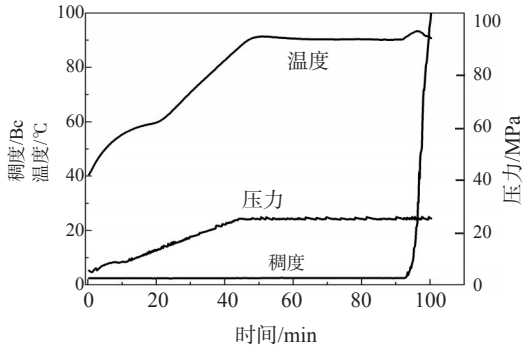

图3 凝胶体系的稠化曲线

2.3 胶体的微观结构

胶体的扫描电镜照片见图4。通过观察胶体的微观结构可以发现，聚合物微球与淀粉骨架结构相互连接，同时在助剂SDBS的疏水缔合作用下，凝胶体系内形成紧密复杂的多孔三维网状结构。与直接将单体引入淀粉制成的凝胶体系相比[20]，二次交联反应使聚合物微球凝胶体系内的网状交叉更加密集复杂，密实的网状结构可提升胶体的强度、黏弹性及韧性，进而增强了凝胶的自身稳定性。

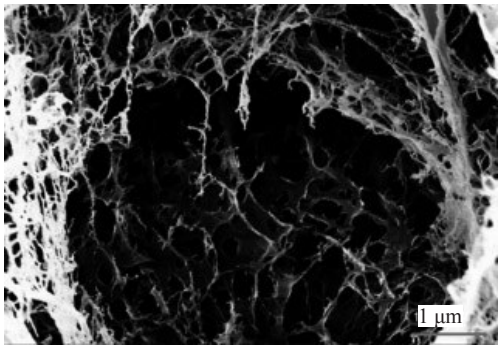

图4 凝胶的微观结构

2.4 凝胶的耐盐性能

用含有8～17 g/L氯化钠、500 mg/L氯化钙和500 mg/L氯化镁的高矿化度水配制凝胶体系，同时制备不含高矿化度水的空白对照组凝胶，不同盐浓度（9～18 g/L）下凝胶的成胶时间和黏度值见表2，黏度保留率为含矿化度体系黏度与空白组体系黏度的比值，可反映出高矿化度对胶体黏度值的影响。由表2可知，在实验的矿化度范围内，矿化度对凝胶的成胶时间影响较小；随着矿化度增高，黏度略有降低。这是因为当矿化度增高时，阳离子浓度增大，凝胶体系中的羧基对扩散双电层电动势的影响减小，从而使胶体黏度降低[21]；同时凝胶黏度保留率较高，黏度损失量对凝胶体系整体黏度影响不大。该凝胶体系具有较强的耐盐性和耐二价离子能力；而由淀粉直接加入单体AM、AMPS制成的凝胶体系在高矿化度水的作用下体系黏度一开始受影响不大，但当矿化度达到15 g/L以上时，体系黏度明显下降且成胶时间超过5 h[20]。因此，在现场使用高矿化度地层水进行胶液配制时，聚合物微球凝胶体系的耐盐性更好。

表2 矿化度对凝胶体系成胶性能的影响

矿化度/（g·L^{-1}）	成胶时间/h	体系黏度/（mPa·s）	黏度保留率/%
0	1.6	48818	100.0
9	2.0	47256	96.8
12	2.0	46872	96.0
15	2.0	46332	94.9
18	2.0	45116	92.4

2.5 凝胶的热稳定性

将强度为28 N的凝胶装入老化罐，分别在90℃和130℃下静态养护10 d，90℃恒温养护后的强度为26 N，老化率为7%；130℃恒温养护后的强度为24 N，老化率为14%。相比淀粉直接与单体聚合引发的凝胶体系[20]，由聚合物微球与淀粉二次引发交联制备的凝胶体系在高温环境下的10 d强度提高了6～8 N，具有更好的热稳定性。

2.6 凝胶的承压能力

90℃下凝胶的段塞承压曲线结果如图5所示。当压力增大至70 kPa时，稳定100 s左右后，压力迅

速下降，说明凝胶最终的承压强度可达 70 kPa/m。与常规淀粉直接加入单体 AM、AMPS 制成的凝胶体系相比[20]，承压强度提高了 15 kPa/m，承压能力大大增强，满足部分高压环境油田对凝胶的承压能力需求。

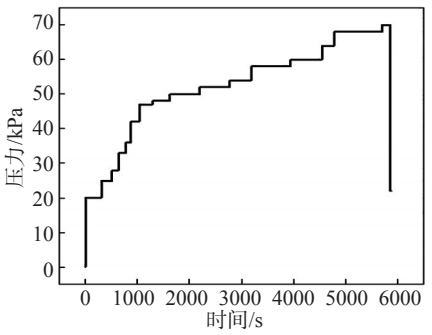

图5　90℃下凝胶段塞承压曲线

3　结论

（1）适量加入表面活性剂 SDBS 可在共聚物体系内产生疏水缔合作用来提高聚合物黏度，增强凝胶黏弹性、强度和自身稳定性；聚合物微球作为骨架固体填充的同时，可与淀粉骨架进行接枝发生二次交联反应，产生可以提高凝胶本体强度与稳定性的空间网络结构。

（2）凝胶 pH 值控制在 8～9 为宜，在 90～130℃高温条件下热稳定性较好，采用不同浓度的高矿化度水溶液制备的凝胶体系黏度均较大，克服了作业现场的矿化度影响。凝胶在成胶过程中的稠化转化时间迅速，成胶时间可控在 1.5 h 左右，满足井下泵入要求；同时具备较好的泵入性，为现场施工提供技术及安全保障，适用于高温深油藏油井带压作业。

（3）相比直接将单体引入淀粉制成的凝胶，此凝胶体系在强度、耐温耐盐性、稳定性和承压能力方面均有所提高，在减小制备成本的同时，还极大地克服了部分地区对凝胶封隔能力、环境适应性的条件限制，对于实际带压作业具有指导意义。

参考文献：

[1]　刘德基，廖锐全，张慢来，等. 冻胶阀技术及应用[J]. 钻采工艺，2013，36(2)：28-29.

[2]　刘德基，尹玉川，陈超，等. 冻胶阀[J]. 石油科技论坛，2012，31(4)：61-62.

[3]　何绍群，柏永青，于田田，等. 纳米硅藻土增强聚丙烯酰胺凝胶堵剂强度及耐温性[J]. 科学技术与工程，2018，18(29)：70-76.

[4]　吴鹏伟，杜文浩，邹琴，等. 丙烯酰胺基交联聚合物微球的制备及其对钻井液性能的影响[J]. 油田化学，2018，35(4)：592-596.

[5]　张洪涛，黄锦霞，江兵兵，等. 制备单分散交联聚苯乙烯微球共聚合动力学和粒径的研究[J]. 应用化学，2001，18(9)：726-730.

[6]　李奇，蒲万芬，王亚波，等. AM/AMPS共聚物的合成与性质研究[J]. 应用化工，2012，41(2)：300-303.

[7]　冯庆贤，李玉娟，王宝清，等. 延缓交联深部调剖技术在大港油田的应用[J]. 油气地质与采收率，1996(4)：18-25.

[8]　汪庐山，段庆华，张小卫，等. 有机铬交联聚合物驱油剂的研制及矿场应用[J]. 油田化学，2000，17(1)：58-61.

[9]　陈升. 耐高温交联聚合物冻胶的制备[J]. 当代化工研究，2018(9)：161-162.

[10]　HODGSON R. Snubbing units：a viable alternative to conventional drilling rig and coiled tubing technology [C]. // offshore Europe Conference. Aberdeen，United Kingdom，5-8 september，1995.

[11]　毕亮. 聚合物微球在油井堵水工艺中的应用[J]. 石油石化节能，2017(9)：15-16.

[12]　XU K，LIANG X，LI P，et al. Tough，stretchable chemically cross-linked hydrogel using core-shell polymer microspheres as cross-linking junctions[J]. Polymer，2017 (118)：58-67.

[13]　孙焕泉，张玉玺，李振泉，等. NaCl存在下SDBS与超高相对分子质量AM-AA-AMPS三元共聚物的相互作用[J]. 石油学报(石油加工)，2011，7(1)：85-90.

[14]　CASTEL D，RICARB A，AUDEBERT R. Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solutions[J]. J Appl Polym Sci，1990，39(1)：11-29.

[15]　TANG Y Q，HOU J R，LI C H. Water shut off in a horizontal well：lab experiments with starch graft copolymer agent[J]. J Pet Sci Eng，2013(108)：230-238.

[16]　程立，陈瞰瞰，张慢来，等. 氧化/交联双重改性淀粉冻胶[J]. 石油钻采工艺，2015，37(3)：105-109.

[17]　秦义，石峥，刘玉莉，等. PAM/PEI凝胶成胶时间影响因素分析[J]. 现代化工，2017，37(9)：95-98.

[18]　鲁晓华，程立，廖锐全，等. 新型冻胶封隔材料的制备及性能[J]. 油田化学，2017，34(4)：576-580.

[19]　程立，李振，廖锐全，等. 不压井作业封堵用高强度冻胶体系的室内性能评价[J]. 油田化学，2017，34(3)：408-411.

[20]　鲁晓华. 不压井作业用耐高温高强度改性淀粉冻胶材料的制备与性能评价[D]. 荆州：长江大学，2018.

[21]　李华斌，张云善. 接枝淀粉聚合物调剖体系研究[C]// 成都：油气藏地质及开发工程国家重点实验室国际学术会议，2007-10-27.

Preparation and Performance Evaluation of Gel Based on Polymer Microspheres

DONG Mingtao[1], ZHANG Kangwei[2], LIU Gang[2], LIAO Ruiquan[1], LI Zhen[3], CHENG Li

(*1. The Branch of Key Laboratory of CNPC for Oil and Gas Production, College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. Downhole Operation Company, Dagang Oilfield Branch Company, PetroChina, Tianjin 300280, P R of China; 3. School of Urban Construction, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, P R of China*)

Abstract: In order to meet the performance requirement of pressure operation to the gel strength, controllable gelation time, thermal stability, salt resistance and pressure bearing capacity, the polymer microspheres was introduced to the gel. With acrylamide as the main component, 2-acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), surfactant SDBS and initiator G20 were introduced to make copolymer microspheres. Corn starch was used as the skeleton and copolymer microspheres were grafted and copolymerized. The pH value was adjusted to 8—9. The optimum ratio of copolymer microspheres was obtained, the influence of cross-linking agent MES and pH value on the gel formation performance was investigated, the microstructure of the gel was analyzed by scanning electron microscopy, and the thermal stability, salt resistance, high temperature thickening and pressure bearing performance of the gel were evaluated. The results showed that under the condition of 90℃high temperature thickening, the gelling time of the gel system, composed of 2.5% starch + 15% polymer microspheres + 6% cross-linking agent MES + 0.005% initiator G20 gel, could be controlled within around 1.5 h, moreover, the thickening transition time was shorter, which effectively reduced the possibility of gel/gas channeling in the gelling process of the gel solution in the wellbore. Within the temperature range of 90—130℃, the gel strength was up to 28 N and could be stable for 10 days. The gel system prepared with high-salinity aqueous solution with a salt concentration of 9—18 g/L had excellent gel forming performance, showing good salinity resistance, and could effectively overcome the influence of salinity underground. The capacity of pressure bearing of the gel in the case with inner diameter of 121 mm was up to 70 kPa /m, which met the requirements of high-pressure operation.

Keywords: *pressure operation; polymer microsphere gel; thickening; pressure bearing capacity*

(上接第 399 页。continued from p.399)

affected on the glycosidic bond and mainly produced 2—6 oligosaccharides with few monosaccharide. While APS preferred to break the C—C bond on the sugar ring. β-mannan enzyme tolerated 120℃ and 4—10.5 pH value. The optimum temperature was 70℃ and the pH value was 6—7. The enzyme activity at 120℃ was 40% of the highest enzyme activity, and the activity could maintain 55 min. While when the temperature was 90℃, the activity maintaining time increased to 180 min. Adding APS and biological enzyme into the fracturing fluid could reduce 22%—45% residue content. When the fracture was completely closed, the technology of injecting high concentration biological enzyme acquired effective stimulation in 9 fractured wells. The average injection pressure initially decreased about 13 MPa, the average cumulative injection quantity was 1.2×10^4 m^3, and the validity was 290 days.

Keywords: *gel breaker; biological enzyme; high temperature; enzyme activity; oligosaccharide; residue*